



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 38 036 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 101 38 036.4
⑳ Anmeldetag: 3. 8. 2001
㉑ Offenlegungstag: 20. 2. 2003

⑤① Int. Cl. 7:
B 08 B 17/00
C 08 J 7/16
C 09 D 7/02
B 29 C 59/00
B 81 C 1/00

DE 101 38 036 A 1

⑦① Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH Intellectual Property Management
PATENT u. MARKEN, 45768 Marl, DE

⑦② Erfinder:
Oles, Markus, Dipl.-Phys. Dr., 45525 Hattingen, DE;
Schleich, Bernhard, Dipl.-Phys. Dr., 45657
Recklinghausen, DE; Nun, Edwin, Dipl.-Chem. Dr.,
48727 Billerbeck, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Strukturierte Oberflächen mit Lotus-Effekt
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft selbstreinigende Oberflächen, die durch eine stochastische Struktur oder durch eine Kombination zweier periodischer Strukturen erzeugt wird. Oberflächen mit schwer benetzbaren Eigenschaften weisen eine Reihe wirtschaftlich bedeutender Merkmale auf. Diese mit Wasser schwer benetzbaren Oberflächen in Kombination mit einer geeigneten Struktur werden als sogenannte Lotus-Effect-Oberflächen bezeichnet. Schmutz wird von diesen Oberflächen durch bewegtes Wasser einfach abgetragen. Eine sehr kosten- und zeitintensive Reinigung der Oberflächen entfällt somit.

DE 101 38 036 A 1

BEST AVAILABLE COPY

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft strukturierte Oberflächen mit einer niedrigen Oberflächenenergie, die Erhebungen aufweisen, wobei die Erhebungen untereinander durch Grate verbunden sind. Diese Oberflächen lassen sich aus stochastischen oder periodischen Feinstrukturen modellieren.
- [0002] Es ist bekannt, dass Oberflächen mit einer Kombination aus Mikrostruktur und geringer Oberflächenenergie interessante Eigenschaften aufweisen. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche vollständig reinigen (WO 96/04123; US 33 54 022). Stand der Technik gemäß EP 0 933 380 ist, dass für solche Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur.
- [0003] Wasserabstoßende Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. CH-PS-268258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Caolin, Talkum, Ton oder Silikagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Diese Patentschrift beschreibt allerdings nicht, wie die Korngrößenverteilung ist. Die Schrift bleibt auch schuldig, wie die Krümmungsradien oder die sonstigen Strukturmerkmale der aufgetragenen Partikel sind.
- [0004] WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich von 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobiertem Material bestehen. Ein Auslösen der Detergentien aus der Trägermatrix muss verhindert werden. Wie bei den zuvor beschriebenen Schriften wird auch hier keine Angabe über die geometrische Form der verwendeten Strukturen gemacht.
- [0005] Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss- oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufrauen und anschließende Fluorieren von Oberflächen nutzen wie z.B. US 55 99 489. In DE 100 62 201 wird ein Verfahren zur Prägung von hydrophoben Polymeren beschrieben, bei welchem Erhebungen mit einer Höhe von 50 nm bis 1000 μm und einem Abstand von 50 nm bis 500 μm erzeugt werden. In DE 101 10 589 werden strukturierte Oberflächen und ein Verfahren zu deren Herstellung beschrieben, wobei die strukturierte Oberfläche aus Erhebungen mit einer Höhe von 50 nm bis 200 μm und einem Abstand von 50 nm bis 200 μm besteht und die Erhebungen eine äußere Form aufweisen, die durch eine mathematische Funktion mit einer Rotationssymmetrie bezüglich eines Maximums beschrieben wird.
- [0006] Allen diesen Verfahren gemeinsam ist aber, dass das selbstreinigende Verhalten dieser Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird und dass die Strukturen dreidimensional periodisch sind.
- [0007] In der kürzlich erschienen Arbeit von G. Öner und T. J. McCarthy in Langmuir 2000, 16, 7777–7782, zeigen die Autoren, dass kein Zusammenhang zwischen dem Aspektverhältnis und dem Fort- und Rückzugswinkel besteht. Der Kontaktwinkel ist somit unabhängig von der Höhe der Strukturen und, so beschreiben es die Autoren weiter, unabhängig von der Oberflächenchemie. Die Autoren berichten ferner, dass die Randwinkel unabhängig von den geometrischen Strukturen sind. Allerdings steigt der Rückzugswinkel mit zunehmendem Strukturabstand an. Dies widerspricht jedoch den Erfahrungen der Anmelderin.
- [0008] Es wurde gefunden, dass ein Aspektverhältnis von > 1 nicht ausschlaggebend für den Selbstreinigungs-Effekt ist. Wichtiger als das Aspektverhältnis ist der richtige Abstand der Strukturen zueinander und die Hydrophobie der Oberfläche. Nur durch die Kombination der Größe der den Tropfen angebotenen Oberfläche mit einer geringen Oberflächenenergie können Randwinkel größer 150° erreicht werden.
- [0009] Hohe Aspektverhältnisse im dreidimensionalen Raum, d. h. hohe, schmale, isoliert stehende Objekte sind nur schwer technisch realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.
- [0010] In DE 101 34 362 wurde deshalb eine strukturierte Oberfläche entwickelt, die linienförmige Erhebungen aufweist und die eine Höhe der Erhebungen voneinander von 50 nm bis 200 μm aufweisen. Obwohl linienförmige Erhebungen mechanisch deutlich stabiler im Vergleich zu spitzen- oder kegelförmigen Erhebungen sind, gilt dies allerdings nur bei Kräften, die in Richtung der Linien wirken. Beim Auftreten von Kräften senkrecht zu den Linien sind die Erhebungen weniger stabil.
- [0011] Es bestand daher die Aufgabe, Oberflächenstrukturen zu finden, die einen hohen Randwinkel mit Wasser, d. h. den sogenannten LOTUS-Effekt® bzw. Selbstreinigung durch bewegtes Wasser aufweisen und gleichzeitig eine bessere mechanische Stabilität als herkömmliche selbstreinigende Oberflächen aufweisen.
- [0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass strukturierte, hydrophobe Oberflächen, deren Struktur von Erhebungen gebildet werden, wobei benachbarte Erhebungen durch Grate verbunden sind, die eine geringere mittlere Höhe als die durch sie verbundenen Erhebungen aufweisen, eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Kräften aus allen Richtungen aufweisen, als herkömmliche Strukturen.
- [0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb strukturierte, hydrophobe Oberflächen gemäß Anspruch 1, deren Struktur von Erhebungen gebildet wird, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass benachbarte Erhebungen durch Grate verbunden sind, die eine geringere mittlere Höhe als die durch sie verbundenen Erhebungen aufweisen.
- [0014] Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Abformen einer Negativform auf eine unstrukturierte Oberfläche, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Negativform eine Oberfläche aus Teilen von Kugeln oder abgerundeten Pyramidenstümpfen und zwischen den Kugelteilen talförmige Einschnitte aufweist.
- [0015] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der strukturierten Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Behältern, Folien, Halbzeugen oder Reaktionsgefäßen sowie bewegliche Objekte die eine äußere Hülle mit ganz oder teilweise strukturierten Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweisen.

[0016] Die erfindungsgemäßen Oberflächen haben den Vorteil, dass sie gegenüber herkömmlichen Oberflächen mit Selbstreinigungseffekt eine deutlich größere mechanische Stabilität aufweisen. Die erfindungsgemäßen Oberflächen sind außerdem einfach herzustellen.

[0017] Die erfindungsgemäßen strukturierten, hydrophoben Oberflächen, deren Struktur von Erhebungen, gebildet werden, zeichnen sich dadurch aus, dass benachbarte Erhebungen durch Grate verbunden sind, die eine geringere mittlere Höhe als die durch sie verbundenen Erhebungen aufweisen. Die Erhebungen selbst weisen vorzugsweise eine mittlere Höhe von 50 nm bis 200 µm, besonders bevorzugt eine mittlere Höhe von 100 nm bis 500 nm, von 0,5 µm bis 50 µm oder von 50 µm bis 200 µm und ganz besonders bevorzugt eine mittlere Höhe von 0,5 µm bis 10 µm auf.

[0018] Die mittlere Höhe der die Erhebungen verbindenden Grate kann unterschiedlich ausgeführt sein. So sind flache und tiefe Ausprägungen der aus Erhebungen und Graten aufgebauten Strukturen möglich. Die mittlere Höhe der die Erhebungen verbindenden Grate beträgt vorzugsweise von 5 bis 99%, bevorzugt von 40 bis 90%, besonders bevorzugt von 40 bis 50%, von 50 bis 60%, von 60 bis 80% und ganz besonders bevorzugt von 60 bis 70% der mittleren Höhe der durch den Grat verbundenen Erhebungen.

[0019] Die erfindungsgemäß strukturierten Oberflächen können Erhebungen aufweisen, die eine stochastische oder periodische Struktur aufweisen.

[0020] Die stochastische Struktur ist vorzugsweise ein Specklemuster mit einer mittleren Specklegröße von 30 bis 50 µm, vorzugsweise von 30 bis 35 µm, 35 bis 40 µm, 40 bis 45 µm oder 45 bis 50 µm.

[0021] Es kann vorteilhaft sein, wenn die Struktur eine stochastische Struktur, der eine periodische Feinstruktur überlagert ist, aufweist. Diese Feinstruktur weist vorzugsweise eine Periode von 0,5 bis 10 µm, besonders bevorzugt eine Periode von 0,5 bis 3 µm, von 3 bis 6 µm oder von 6 bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt eine Periode von 1 bis 2,5 µm auf.

[0022] Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn die Struktur eine periodische Grobstruktur, der eine periodische Feinstruktur überlagert ist, aufweist. Die erfindungsgemäße strukturierte Oberflächen weist vorzugsweise eine Grobstruktur, die ein Muster aufweist, welches eine 2-, 3-, 4-, 6-, oder 8-zählige Symmetrie aufweist, auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Grobstruktur eine Periode, also einen Abstand von Spitze zu Spitze von 20 bis 30 µm aufweist. Eine eventuell vorhandene Feinstruktur weist vorzugsweise eine Periode von 0,5 bis 10 µm, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 µm auf.

[0023] Die Satteltiefe also die Tiefe von Spitze zu Grat der Grobstruktur beträgt vorzugsweise von 2 bis 20 µm ganz besonders bevorzugt von 7 bis 11 µm. Insbesondere diese Tiefe kann variiert werden. Sowohl tiefe Grobstrukturen als auch flache Grobstrukturen eignen sich. Als besonders geeignet hat sich eine periodische Grobstruktur flach überlagert mit einer periodischen Feinstruktur erwiesen.

[0024] Die strukturierte Oberflächen kann aus den verschiedensten Materialien hergestellt sein. Ganz besonders bevorzugt weist die Oberfläche aber ein Polymer auf.

[0025] Die erfindungsgemäßen strukturierten Oberflächen werden vorzugsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen durch Abformen einer Negativform auf eine unstrukturierte Oberfläche hergestellt, wobei die Negativform eine Oberfläche aus Teilen von Kugeln oder abgerundeten Pyramidenstümpfen aufweist und die Negativform zwischen den Kugelteilen talförmige Einschnitte aufweist. Durch die Einschnitte, die die Kugeln oder Pyramidenspitzen verbinden, werden die Grate auf den strukturierten Oberflächen erzeugt.

[0026] Das Abformen kann z. B. durch Prägen oder Walzen erfolgen. Das Abformen durch Prägen oder Walzen ist insbesondere geeignet zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen auf planaren Gegenständen, wie z. B. Folien oder Platten. Ebenso ist es möglich, das Abformen beim makroskopischen Formen des Gegenstandes durch Gießen, Spritzgießen oder "In Mold Decoration" (IMD) auf die Oberfläche erfolgt. Das letztgenannte Verfahren ist insbesondere zur Ausstattung von nichtplanaren bzw. dreidimensionalen Gegenständen mit einer erfindungsgemäßen Oberfläche geeignet.

[0027] Das Abformen kann aber auch in flüssige oder pastöse Beschichtungen oder in Reaktivlacke unter simultaner Aushärtung der Beschichtung erfolgen.

[0028] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Oberflächen kann insbesondere durch Prägen in polymere Formkörper oder aber durch Abformen in und anschließendes Härten von Lacksystemen erfolgen. Idealerweise bedient man sich dazu Walzen, die über dem Umfang entsprechende Muster aufweisen.

[0029] Polymere Formkörper im vorgenannten Sinne sind beispielsweise spritzgegossene Formkörper oder tiefgezogene Formkörper. Die Strukturierung kann gleichzeitig mit der Formgebung erfolgen. Flächige polymere Formkörper werden intelligenter Weise beim Walzen oder Kalandrieren mit den entsprechenden Strukturen versehen. Auch unter den Anspruch der vorliegenden Erfindung fällt ein nach der Formgebung anschließendes Lackieren und Abformen der Struktur in den Lack mit simultanem oder anschließendem Härten, beispielsweise durch UV-Licht.

[0030] Als Material zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen kann insbesondere ein Material, ausgewählt aus Weichmetallen oder Weichmetalllegierungen, Kunststoffen, thermoplastischen Kunststoffen oder duroplastischen Kunststoffen, insbesondere Polyamide, Polymethacrylate, Polysulfone, Polyoxymethylene, Polyparaphenylenoxide, Polyparaphenylenulfide oder Polyimide, eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist das Abprägen in hydrophobe Polymere, hydrophobe Copolymere oder hydrophobe Polymerblends.

[0031] Die Gegenstände müssen nicht vollständig aus den genannten Materialien bestehen, sondern es kann ausreichend sein, wenn die Gegenstände mit einem der genannten Materialien überzogen bzw. beschichtet sind, wobei die Dicke des Überzugs bzw. der Beschichtung zumindest so groß sein muß, dass die Abformung der erfindungsgemäßen Erhebungen möglich ist.

[0032] Die Oberfläche bzw. das Material der Oberfläche weist vorzugsweise hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die Oberfläche bzw. das Material vor oder nach der Strukturierung hydrophobiert werden kann oder aber das Material selbst ohne eine Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen kann. Wird die Oberfläche hydrophobiert, geschieht dies vorzugsweise durch eine Behandlung der Oberfläche mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane.

- [0033] Wie bereits erwähnt kann es vorteilhaft sein, wenn das Material zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen hydrophobe Eigenschaften aufweist. Solche Materialien beinhalten insbesondere Bulkpolymere mit Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid oder Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, sei es als Homo- oder Copolymer oder als Mischungsbestandteil eines Polymerblends.
- 5 [0034] Weiterhin sind Mischungen von Polymeren mit Additiven denkbar, die sich beim Formungsprozeß so ausrichten, dass an der Oberfläche hydrophobe Gruppen vorherrschen. Als Additiv kommen fluorierte Wachse, z. B. die Hostaf-lone der Hoechst AG in Frage.
- [0035] Erfindungsgemäße Oberflächen können daher aus Materialien hergestellt werden, die bereits vor der Strukturierung ihrer Oberfläche hydrophobes Verhalten aufweisen.
- 10 [0036] Da insbesondere die chemischen Eigenschaften der obersten Monolage des Materials für die Hydrophobizität entscheidend sind, kann gegebenenfalls eine Oberflächenmodifikation mit Verbindungen, die hydrophobe Gruppen enthalten, ausreichen. Verfahren dieser Art beinhalten die kovalente Anbindung von Monomeren oder Oligomeren an die Oberfläche durch eine chemische Reaktion, so z. B. Behandlungen von Oberflächen mit Alkylfluorsilanen, wie Dynasilan F 8261 der Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, mit fluorierten Ormoceren, oder durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane. Aber auch Materialien wie Fluoropel PFC 802A, Fluor_N 489 (Cytionix), Zynol TM (DuPont) und Tego Phobe 1035 (Degussa) sind geeignet.
- 15 [0037] All diese chemischen Modifikationen können auch nach der Formgebung durchgeführt werden, so dass die Erhebungen nachträglich mit einem Material mit einer Oberflächenenergie von vorzugsweise kleiner 20 mN/m ausgestattet werden können.
- 20 [0038] Weiterhin sind Verfahren, bei denen zunächst Radikalstellen auf der Oberfläche erzeugt werden, die bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff mit radikalisch polymerisierbaren Monomeren reagieren, zu nennen. Die Aktivierung der Oberflächen kann mittels Plasma, UV- oder Gamma-Strahlung sowie durch spezielle Photoinitiatoren erfolgen. Nach der Aktivierung der Oberfläche, d. h. nach der Erzeugung von freien Radikalen, können die Monomeren aufpolymerisiert werden. Ein solches Verfahren generiert eine mechanisch besonders widerstandsfähige Beschichtung.
- 25 [0039] Die Beschichtung eines Werkstoffs oder einer strukturierten Oberfläche durch Plasmapolymerisation von Fluoralkenen oder ganz oder teilweise fluorierten Vinylverbindungen hat sich besonders bewährt.
- [0040] Die Hydrophobierung einer strukturierten Oberfläche mittels einer HF-Hohlkathoden-Plasmaquelle durch Plasmapolymerisation mit Argon als Trägergas und einem Fluormonomeren, wie z. B. C_4F_8 , Octafluor-2-buten, Perfluorocyclobutan oder Tetrafluorethylen, als Monomer bei einem Druck von ca. 0,2 mbar stellt eine technisch einfache und elegante Variante zur nachträglichen Beschichtung dar.
- 30 [0041] Auch die Hydrophobierung von beliebig geformten Polymeroberflächen mittels in Inertgas verdünntem, elementarem Fluor ist für entsprechend ausgerüstete Unternehmen ein elegantes Standardverfahren und ist deshalb zur Hydrophobierung von erfindungsgemäßen Oberflächen geeignet.
- [0042] Außerdem kann ein bereits gefertigter Gegenstand mit einer dünnen Schicht eines hydrophoben Polymeren überzogen werden. Dies kann in Form eines Lackes oder durch Polymerisation von entsprechenden Monomeren auf der Oberfläche des Gegenstandes erfolgen. Als polymerer Lack können Lösungen, Pasten oder Dispersionen von Polymeren wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Reaktivlacke zum Einsatz kommen.
- 35 [0043] Als Monomere für eine Polymerisation auf den Werkstoffen oder deren strukturierten Oberflächen kommen insbesondere Alkylfluorsilane wie Dynasilan F 8261 (Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, Rheinfelden) in Frage.
- 40 [0044] Die Negativform mit stochastischen Strukturen wird vorzugsweise durch Belichtung einer Photoresist-Platte mit einem Speckelmuster hergestellt. Die Herstellung solcher Speckelmuster wird ausführlich in dem Buch von Pramod K. Rastogi, Titel "Digital Speckle Pattern Interferometry and Related Techniques", erschienen im Wiley-Verlag, Chichester 2000. Eine herausragende Eigenschaft dieser stochastischen Struktur ist, dass an der Oberfläche keine Interferenzerscheinungen auftreten. Die stochastischen Strukturen können durch Belichtung mit Speckelmustern in einem Photoresist erzeugt werden. Das jeweilige Speckelmuster kann durch kohärente Durchstrahlung eines Primärdifusors generiert werden. Dabei ist es möglich sowohl die Größe als auch die Symmetrie der Speckles einzustellen. Als Primärdifuser können beispielsweise geätzte Glasscheiben verwendete werden.
- 45 [0045] Die Negativformen weisen vorzugsweise Strukturen auf, die periodischen und/oder stochastischen Charakters sind. Solche Negativformen sind dadurch erhältlich, dass Positivformen mit stochastischen und/oder periodischen Strukturen hergestellt werden, von denen die Negativformen abgeformt werden.
- 50 [0046] Die Positivformen weisen vorzugsweise stochastische Strukturen, die mit einer periodischen Feinstruktur überlagert sind oder periodische Grobstrukturen, die von einer periodischen Feinstruktur überlagert sind, auf.
- [0047] Basis der stochastischen Struktur sind Speckelmuster mit einer mittleren Specklegröße von 30 bis 50 μm . Nach der Erzeugung dieser stochastischen Grobstruktur wird diese Struktur mit einer periodischen Feinstruktur überlagert. Die
- 55 Periode dieser Feinstruktur beträgt von 0,5 bis 10 μm , vorzugsweise von 1 bis 2,5 μm .
- [0048] Die periodische Grobstruktur, die von einer periodischen Feinstruktur überlagert ist, entsteht aus der Überlagerung zweier periodischer Strukturen. Die Grobstruktur hat vorzugsweise eine Periode zwischen 20 bis 30 μm . Auf diese Grobstruktur wird eine Feinstruktur mit einer Periode von 0,5 bis 10 μm , vorzugsweise von 1 bis 2,5 μm gelegt. Die Satteltiefe der Grobstruktur beträgt ca. 4 μm . Insbesondere diese Tiefe kann variiert werden. Sowohl tiefe Grobstrukturen als auch flache Grobstrukturen eignen sich. Als besonders geeignet hat sich eine periodische Grobstruktur flach überlagert mit einer periodischen Feinstruktur erwiesen.
- 60 [0049] Erfindungsgemäß strukturierte Oberflächen weisen besonders hohe Randwinkel auf. Dies verhindert weitgehend die Benetzung der Oberfläche und führt zu einer raschen Tropfenbildung. Die Tropfen können bei entsprechender Neigung der Oberfläche auf den Erhebungen abrollen, nehmen hierbei Schmutzpartikel auf und reinigen somit gleichzeitig die Oberfläche.
- 65 [0050] Gegenstände mit erfindungsgemäß strukturierten Oberflächen sind sehr leicht zu reinigen. Sofern abrollende Tropfen von z. B. Regenwasser, Tau oder sonstigem, im Einsatzbereich des Gegenstandes vorkommenden Wasser zur Reinigung nicht ausreichen, können die Gegenstände durch einfaches Abspülen mit Wasser gereinigt werden.

[0051] Bakterien und andere Mikroorganismen benötigen zur Adhäsion an eine Oberfläche oder zur Vermehrung an einer Oberfläche Wasser, welches an den hydrophoben Oberflächen der vorliegenden Erfindung nicht zur Verfügung steht. Erfindungsgemäß strukturierte Oberflächen verhindern das Anwachsen von Bakterien und anderen Mikroorganismen und sind somit bakteriophob und/oder antimikrobiell.

[0052] Ein Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäßen Oberflächen sind rückstandsfrei zu entleerende Behälter oder schnell zu reinigende Halterungen wie zum Beispiel Waferhalterungen in der Halbleiterproduktion. Wafer werden innerhalb ihres Herstellungsprozesses mit speziellen Halterungen (Cassetten) in verschiedene Bäder transportiert. Um ein Weitertragen der verschiedenen Badflüssigkeiten zu vermeiden, sind Reinigungsschritte, insbesondere der Halterungen, erforderlich. Die Reinigungs- oder Trocknungsschritte entfallen, wenn die jeweilige Badflüssigkeit beim Entfernen des Wafers aus dem Bad von der Halterung restlos abtropft.

[0053] Erfindungsgemäße Oberflächen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Erzeugnissen, deren Oberflächen das Abfließen von Flüssigkeiten begünstigt. Die erfindungsgemäßen strukturierten Oberflächen eignen sich insbesondere zur Herstellung von Behältern, Folien, Halbzeugen oder Reaktionsgefäßen. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Oberflächen zur Herstellung von Erzeugnissen verwendet, die sich durch ablaufendes Wasser selbst reinigen oder entleeren. Bevorzugte Verwendungen sind Behälter, transparente Körper, Pipetten, Reaktionsgefäße, Folien, Halbzeuge oder Halterungen. Insbesondere durch Verwendung von Folien, die die erfindungsgemäße strukturierte Oberfläche aufweisen, können Gegenstände aus nahezu beliebigen Materialien durch Aufbringen und Fixieren der Folie auf dem Gegenstand mit den erfindungsgemäßen strukturierten Folien ausgestattet werden.

[0054] Insbesondere umfaßt die vorliegende Erfindung auch bewegliche Objekte die eine äußere Hülle mit ganz oder teilweise strukturierter, erfindungsgemäßer Oberfläche aufweisen. Solche Objekte können z. B. ausgewählt sein aus Fahrzeugen, Flügeln von Windkraftanlagen, Turbinenrädern oder Rührflügeln. Die beweglichen Objekte können insbesondere Fahrzeuge, wie z. B. Autos, Busse, Lastkraftwagen, Schiffe, Boote, Unterseeboote, Flugzeuge, Ballons, Zeppeline oder Raketen oder Spielzeug sein.

[0055] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Oberfläche werden Verschmutzungen der Fahrzeuge oder der Rührflügel weitestgehend vermieden. Im Vergleich zu herkömmlichen Erhebungen weisen die erfindungsgemäßen Erhebungen der vorliegenden Erfindung eine deutlich höhere Haltbarkeit auf.

[0056] In den Figuren Fig. 1 bis Fig. 3 abgebildeten REM-Bildern (Rasterelektronenmikroskop) werden verschiedene erfindungsgemäße Strukturvarianten gemäß der vorliegenden Erfindung dargestellt, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

[0057] Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme einer erfindungsgemäß hergestellten, selbstreinigenden Oberfläche, die eine stochastische Struktur aufweist. Die Herstellung dieser Oberfläche wird in Beispiel 1 beschrieben.

[0058] Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme einer erfindungsgemäß hergestellten, selbstreinigenden Oberfläche, die eine periodische Grobstruktur in der tiefen Ausprägung, überlagert von einer periodischen Feinstruktur aufweist. Die Herstellung dieser Oberfläche wird in Beispiel 2 beschrieben.

[0059] Fig. 3 zeigt eine REM-Aufnahme einer erfindungsgemäß hergestellten, selbstreinigenden Oberfläche, die eine periodische Grobstruktur in der flachen Ausführung, überlagert von einer periodischen Feinstruktur aufweist. Die Herstellung dieser Oberfläche wird in Beispiel 3 beschrieben.

Beispiel 1

Herstellung einer selbstreinigenden Oberfläche mit stochastischer Struktur

[0060] Eine Glasscheibe wurde mit einem hochviskosen Positive-Photoresist ma-P1275, mit einer Lackdicke von ca. 15 µm, beschichtet. Das Speckelmuster wurde durch Bestrahlung eines Primärdiffusers generiert. Dabei wurde kohärentes Laserlicht, mit einer Dosis von 10 mJ/cm², bei einer Wellenlänge von 364 nm, verwendet. Nach der Belichtung wurde ein hoch konzentrierter Entwickler zum Entwickeln der Struktur genutzt. Der Photoresist wurde mit einer Goldschicht als Plattierbasis besputtert und anschließend in Nickel galvanisch abgeformt. Mit den so hergestellten Nickelshim wurde die Struktur in einem hydrophoben, UV-härtenden Lacksystem abgeformt.

Beispiel 2

Herstellung einer selbstreinigenden Oberfläche mit einer periodischen Grobstruktur, überlagert von einer periodischen Feinstruktur in der tiefen Ausprägung

[0061] Eine Glasscheibe wurde mit einem hochviskosen Positive-Photoresist ma-P1275, mit einer Lackdicke von ca. 15 µm, beschichtet. Die Grobstruktur wie auch die Feinstruktur wurde durch Bestrahlung eines Kreuzgitters (27 µm und 2 µm Periode) mit unterschiedlichen Abständen generiert. Für die Herstellung der Grobstruktur wurde kohärentes Laserlicht, mit einer Dosis von 2 × 70 mJ/cm², bei einer Wellenlänge von 364 nm, verwendet. Für die anschließende Generierung der Feinstruktur wurde kohärentes Laserlicht, mit einer Dosis wie in Beispiel 1 verwendet. Bei der Grobstruktur konnte bei einer Höhe der Erhebungen von 9,5 bis 10 µm eine Satteltiefe von 9 µm erreicht werden. Der Höhenabstand von den niedrigsten zu den höchsten Erhebungen der Feinstruktur (gemessen Peak to Peak) betrug ebenfalls ca. 10 µm. Nach der Belichtung wurde ein hoch konzentriert Entwickler zum Entwickeln der Struktur genutzt. Der Photoresist wurde mit einer Goldschicht als Plattierbasis besputtert und anschließend in Nickel galvanisch abgeformt. Mit den so hergestellten Nickelshim wurde die Struktur in einem hydrophoben, UV-härtenden Lacksystem abgeformt.

Beispiel 3

Herstellung einer selbstreinigenden Oberfläche mit einer periodischen Grobstruktur, überlagert von einer periodischen Feinstruktur in der flachen Ausprägung

5

[0062] Die Herstellung dieser Struktur erfolgt analog zu Beispiel 2. Allerdings wurden die Bestrahlungsdosen für die Grobstruktur auf $2 \times 6 \text{ mJ/cm}^2$ reduziert. Hierdurch wurde eine flachere Struktur generiert. Die Grobstruktur wies eine Höhe der Erhebungen von 3 bis $3,5 \mu\text{m}$ auf. Die Grobstruktur hat bei dieser Variante eine Satteltiefe von $2 \mu\text{m}$.

10 [0063] An allen Strukturen wurden Versuche zur genauen Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Hierbei erwies sich die periodische flache Grobstruktur, die von einer periodischen Feinstruktur überlagert wurde, als besonders geeignet. Sowohl der Abrollwinkel als auch die Ergebnisse im Schmutzversuch wiesen herausragende selbstreinigende Eigenschaften aus.

15

	Struktur	Fortschreit-/ Rückzugswinkel	Schmutztest (L-Wert)	Abrollwinkel
	Beispiel 1 Stochastisch	157 °/151 °	1,1	5,9 °
20	Beispiel 2 Periodisch Grob (tief), periodisch Fein	158 °/ 157 °	0,5	0,2 °
25	Beispiel 3 Periodisch Grob (flach), periodisch Fein	158 ° /157,3 °	0,2	0,3 °

30

Fortschreit- und Rückzugswinkel

[0064] Mit einem Kontaktwinkel-Messgerät wurde der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit mit der Oberfläche bestimmt. Je hydrophober die Oberfläche ist, umso so größer ist der Kontaktwinkel. In der Messung wird zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel unterschieden. Beim Fortschreitwinkel wird ein Tropfen auf die Oberfläche pipettiert und der Winkel der Tangente am Berührungspunkt zwischen Festkörper und sich ausbreitenden Flüssigkeitstropfen bestimmt. Beim Rückzugswinkel wird die Tangente eines sich im Volumen verkleinernden Wassertropfens gemessen. Gute Lotus-Oberflächen haben Fortschreit- und Rückzugswinkel von mehr als 150° .

40

Schmutztest

[0065] Eines der wichtigsten Kriterien bei der Beurteilung der Lotus-Oberflächen ist der Schmutztest. In einer Kammer wird eine definierte Menge Ruß (Printex 60) mit einem Stickstoffpuls aufgewirbelt. Anschließend schlägt sich dieser Staub auf die zu untersuchende Oberfläche nieder. Mit feinem Wassernebel wird diese Oberfläche dann für 60 sec. bestäubt. Diese Zeit reicht aus, um bei guten Lotus-Oberflächen den niedergeschlagenen Ruß wieder vollständig zu entfernen. Nach dem Trocknen wird das Absorptionsverhalten der Probe bestimmt. Mit einem Referenzwert, der vor der Verschmutzung gemessen wurde, lässt sich bestimmen, wie viel Ruß auf der Oberfläche zurückgeblieben ist. Oberflächen mit sehr guten selbstreinigenden Verhalten besitzen L-Werte von < 2 .

50

Abrollwinkel

[0066] Der Abrollwinkel gibt an, bei welcher Neigung einer Oberfläche ein Wassertropfen selbständig von dieser Oberfläche abrollt. Je kleiner der Abrollwinkel ist, desto besser ist der Selbstreinigungseffekt.

55

Patentansprüche

60

1. Strukturierte, hydrophobe Oberflächen, deren Struktur von Erhebungen gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass benachbarte Erhebungen durch Grate verbunden sind, die eine geringere mittlere Höhe als die durch sie verbundenen Erhebungen aufweisen.
2. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen eine stochastische und/oder periodische Struktur aufweisen.
3. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur eine stochastische Struktur, der eine periodische Feinstruktur überlagert ist, aufweist.
4. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur eine periodische Grobstruktur, der eine periodische Feinstruktur überlagert ist, aufweist.
5. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Grobstruktur ein Muster aufweist, welches eine 2-, 3-, 4-, 6-, oder 8-zählige Symmetrie aufweist.
6. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Grobstruktur eine Periode, also einen Abstand von Spitze zu Spitze von 20 bis $30 \mu\text{m}$ aufweist.

65

DE 101 38 036 A 1

7. Strukturierte Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinstruktur eine Periode von 0,5 bis 10 µm aufweist.
8. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinstruktur eine Periode von 1 bis 2,5 µm aufweist.
9. Strukturierte Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche ein Polymer aufweist. 5
10. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Abformen einer Negativform auf eine unstrukturierte Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Negativform eine Oberfläche aus Teilen von Kugeln oder abgerundeten Pyramidenstümpfen und zwischen den Kugelteilen tal- förmige Einschnitte aufweist. 10
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Abformen durch Prägen oder Walzen erfolgt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Abformen beim makroskopischen Formen des Gegenstandes durch Gießen, Spritzgießen oder In Mold Decoration (IMD) auf die Oberfläche erfolgt.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Material zur Herstellung der Oberfläche ein polymeres Material eingesetzt wird. 15
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Material hydrophobe Eigenschaften aufweist.
15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche vor der Strukturierung hydropho- biert wird.
16. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche nach der Strukturierung hydro- 20 phobiert wird.
17. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane, hydrophobiert wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Negativform durch Belich- 25 tung einer Photoresist-Platte mit einem Specklemuster hergestellt wird.
19. Verwendung der strukturierten Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Behältern, Folien, Halbzeugen oder Reaktionsgefäßen.
20. Bewegliche Objekte die eine äußere Hülle mit ganz oder teilweise strukturierten Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweisen. 30
21. Bewegliche Objekte gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Objekte ausgewählt sind aus Fahr- zeugen, Flügeln von Windkraftanlagen, Turbinenrädern oder Rührflügeln. 35

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

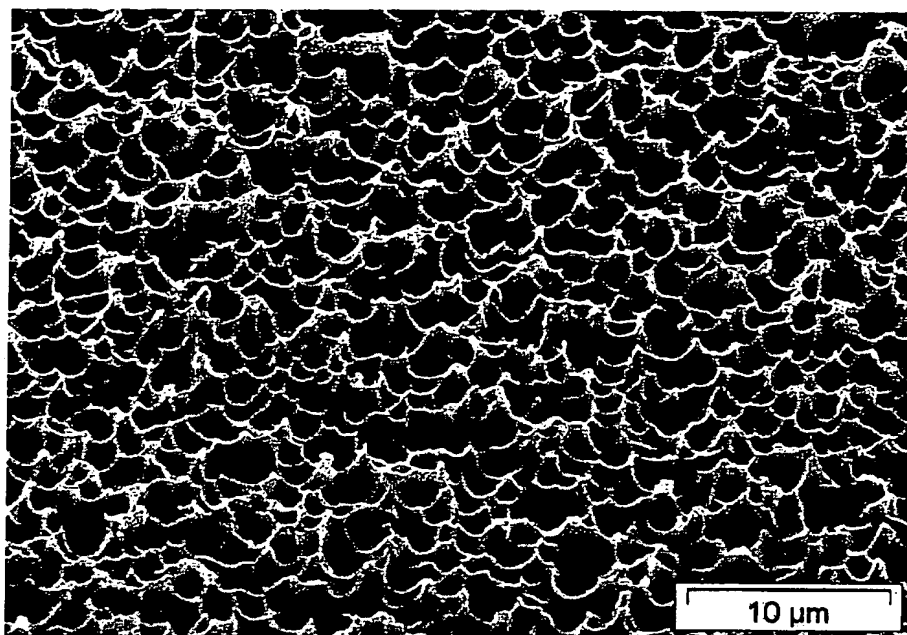


Fig. 1

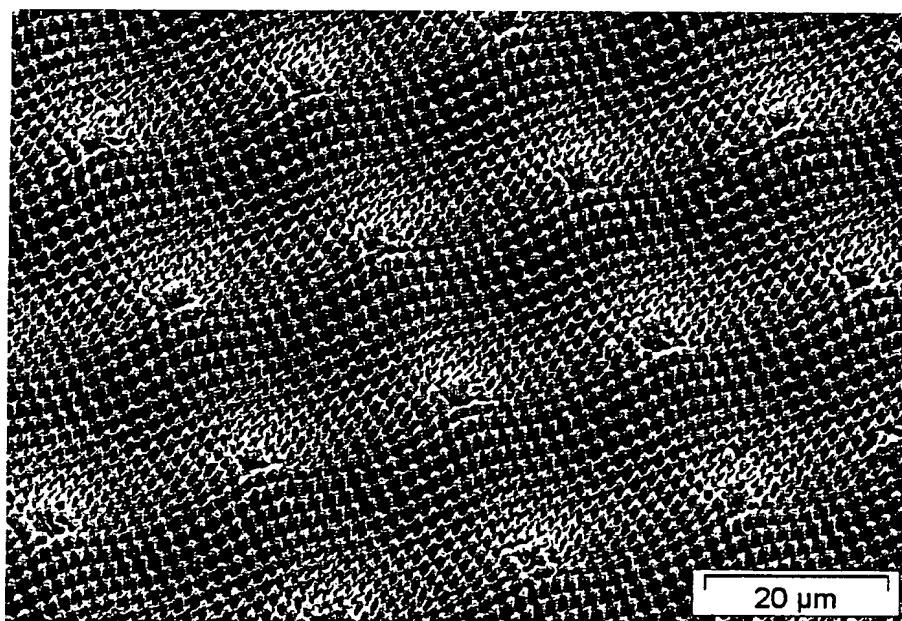


Fig. 2

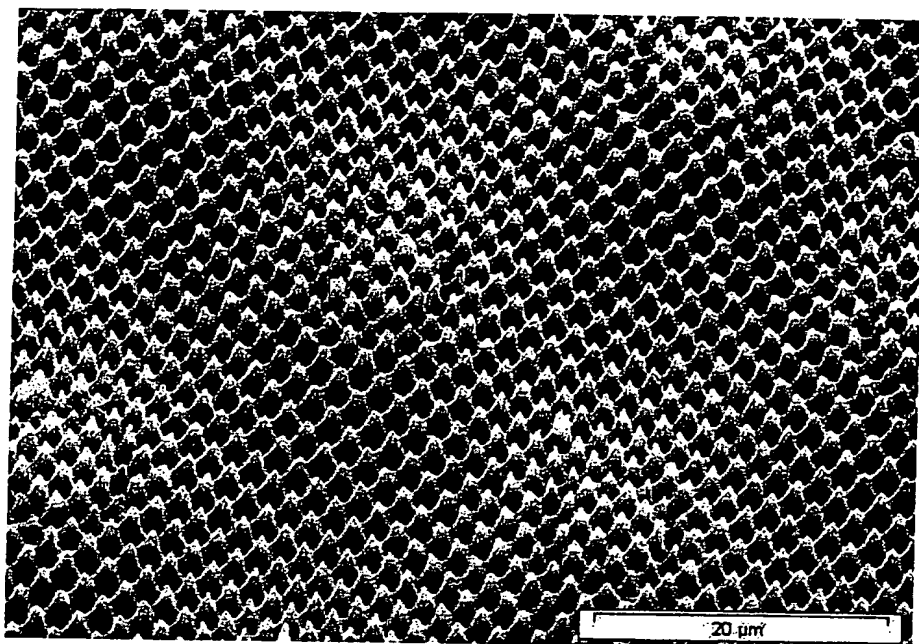


Fig. 3

g

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.